

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМ $M_2O-SiO_2-GeO_2$ и $M_2O-B_2O_3-GeO_2$ ($M = Li, Na, K$)

Штенберг М.В., Коробатова Н.М., Королева О.Н.

Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, shtenberg@mineralogy.ru

Сложные многокомпонентные материалы, содержащие несколько оксидов сеткообразователей, все чаще используются в высокотехнологичных областях, в частности при производстве нелинейных оптических лазерных систем и микро- и нанопористых материалов. Большой интерес в этой сфере представляют собой борогерманаты [Pan et al., 2013; Xu et al., 2013] и германосиликаты [Kang et al., 2016; Chen et al., 2017]. Вхождение в структуру кристаллов и стекол в различных соотношениях атомов Ge, Si или B, способных формировать кристаллическую решетку, позволяет получать материалы с заданными свойствами.

Помимо спектроскопических исследований, проводимых нами, большое значение имеет оценка термодинамических свойств борогерманатных и германосиликатных соединений [Штенберг и др., 2018]. Регрессионный анализ позволяет проводить корреляцию между термодинамическим потенциалом, составом и определенными свойствами соединений. Исходя из этой корреляции, оценивать термодинамические потенциалы малоизученных соединений. Погрешность расчетов может быть менее 5 %, что сопоставимо с точностью экспериментальных методов.

Оценка термодинамических свойств соединений, не изученных экспериментально, выполнялась с помощью регрессионного анализа на основе классического аддитивного метода Неймана-Коппа:

$$F(A_k B_l) = kF(A) + lF(B), \quad (1)$$

где F – произвольный термодинамический или термодинамический потенциал; A и B – структурные единицы (элементы, ионы, оксиды и т. д.), на которые могут быть разложены исследуемые вещества; k и l – количество структурных единиц.

Ранее нами были рассчитаны термодинамические свойства щелочных силикатов, боратов и германатов [Koroleva et al., 2017; Штенберг и др., 2017].

$$\begin{aligned} S^\circ(x_{ij}Me_2O \cdot x_{il}SiO_2; \kappa; 298.15 \text{ K}) = \\ = 43.153 \cdot x(SiO_2) + 38.366 \cdot x(Li_2O) + \\ + 73.796 \cdot x(Na_2O) + 103.426 \cdot x(K_2O) \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} S^\circ(x_{ij}Me_2O \cdot x_{il}B_2O_3; \kappa; 298.15 \text{ K}) = \\ = 43.311 \cdot x(B_2O_3) + 60.682 \cdot x(Li_2O) + \\ + 102.978 \cdot x(Na_2O) + 117.058 \cdot x(K_2O) \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} S^\circ(x_{ij}Me_2O \cdot x_{il}GeO_2; \kappa; 298.15 \text{ K}) = \\ = 48.657 \cdot x(GeO_2) + 44.603 \cdot x(Li_2O) + \\ + 83.425 \cdot x(Na_2O) + 117.202 \cdot x(K_2O) \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned} \quad (4)$$

Подобные уравнения были получены также для стандартной энтальпии образования из простых соединений:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(x_{ij}Me_2O \cdot x_{il}SiO_2; \kappa; 298.15 \text{ K}) = \\ = -919.788 \cdot x(SiO_2) - 720.705 \cdot x(Li_2O) - \\ - 625.385 \cdot x(Na_2O) - 650.962 \cdot x(K_2O) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(x_{ij}Me_2O \cdot x_{il}B_2O_3; \kappa; 298.15 \text{ K}) = \\ = -1305.296 \cdot x(B_2O_3) - 738.059 \cdot x(Li_2O) - \\ - 678.501 \cdot x(Na_2O) - 723.862 \cdot x(K_2O) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(x_{ij}Me_2O \cdot x_{il}GeO_2; \kappa; 298.15 \text{ K}) = \\ = -626.676 \cdot x(GeO_2) - 698.569 \cdot x(Li_2O) - \\ - 579.601 \cdot x(Na_2O) - 569.652 \cdot x(K_2O) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned} \quad (7)$$

И уравнения для стандартной теплоемкости:

$$\begin{aligned} C_p^\circ(x_{ij}Me_2O \cdot x_{il}SiO_2; \kappa; 298.15 \text{ K}) = \\ = 43.657 \cdot x(SiO_2) + 57.412 \cdot x(Li_2O) + \\ + 69.428 \cdot x(Na_2O) + 73.374 \cdot x(K_2O) \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} C_p^\circ(x_{ij}Me_2O \cdot x_{il}B_2O_3; \kappa; 298.15 \text{ K}) = \\ = 58.104 \cdot x(B_2O_3) + 62.917 \cdot x(Li_2O) + \\ + 72.246 \cdot x(Na_2O) + 75.736 \cdot x(K_2O) \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} C_p^\circ(x_{ij}Me_2O \cdot x_{il}GeO_2; \kappa; 298.15 \text{ K}) = \\ = 51.961 \cdot x(GeO_2) + 54.455 \cdot x(Li_2O) + \\ + 68.454 \cdot x(Na_2O) + 76.505 \cdot x(K_2O) \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned} \quad (10)$$

Необходимо отметить, что уравнения были получены с учетом погрешности исходных экспериментальных данных, то есть использовались весовые коэффициенты. Это позволило существенно улучшить качество регрессионного анализа.

Для расчета термодинамических свойств (энтальпии образования, энтропии и теплоемкости) борогерманатов и германосиликатов брались соответствующие коэффициенты из уравнений (2-10). Исходя из предположения равномерного распределения

катионов щелочных металлов в структуре, коэффициенты для оксидов Li_2O , Na_2O , K_2O вычислялись пропорционально доли германатной, силикатной и боратной части, соответственно. Например, соединение $\text{K}_2\text{B}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ можно расписать на составные оксиды и рассчитать энтальпию образования:

$$\text{K}_2\text{B}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10} = \frac{\text{K}_2\text{O}_{(\text{B}_2\text{O}_3)}}{4} + \frac{3 \cdot \text{K}_2\text{O}_{(\text{GeO}_2)}}{4} + \text{B}_2\text{O}_3 + 3 \cdot \text{GeO}_2$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{K}_2\text{B}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}) = \frac{-723.862}{4} + \frac{3 \cdot (-569.652)}{4} - 1305.296 - 3 \cdot 626.676 = -3793.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Экспериментальных работ по определению термодинамических свойств борогерманатов немного: существуют данные по стандартной энтальпии образования для $\text{K}_2\text{B}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $\text{K}_2\text{B}_4\text{GeO}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4\text{B}_8\text{Ge}_2\text{O}_{17}(\text{OH})_2$, соответственно $-3937.1 \pm 4.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $-4560.8 \pm 3.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $-8257.9 \pm 6.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [Zhang et al., 2013; Kong et al., 2016]. В работе [Еремин и др., 2015] на при-

мере алюмофосфатов показано, что регрессионный анализ может с успехом применяться при расчете термодинамических свойств сложных соединений содержащих молекулярную воду и гидроксильные группы. Коэффициенты для вычисления энтальпии образования соединений для молекулярной воды и гидроксильных групп соответственно равны -304.4 и $-240.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Используя эти коэффициенты можно рассчитать значения $\Delta_f H^\circ$ для безводных борогерманатов и сравнить с полученными результатами (табл. 1). Как видно, отклонения между вычисленными и экспериментальными значениями составляет менее 5 %.

В таблице 2 представлены расчетные значения термодинамических потенциалов для некоторых борогерманатов и германосиликатов.

Получена новая информация об основных термодинамических свойствах щелочных борогерманатов и германосиликатов. Это позволяет пополнить

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и расчетных значений энтальпии образования для некоторых борогерманатов калия

Соединение	$\Delta_f H^\circ$ (298.15 K), кДж·моль ⁻¹		Отклонение, %
	Экспериментальные данные	Расчет по (6-7)	
$\text{K}_2\text{B}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$	-3937.1 [Kong et al., 2016]	-3793.5	3.6
$\text{K}_2\text{B}_4\text{GeO}_9$	-3952.8 [Kong et al., 2016]	-3909.7	1.1
$\text{K}_4\text{B}_8\text{Ge}_2\text{O}_{18}$	-7777.9 [Zhang et al., 2013]	-7819.5	0.5

Таблица 2. Расчетные значения термодинамических функций щелочных борогерманатов и германосиликатов в кристаллическом состоянии

Соединение	S° (298.15 K), Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$\Delta_f H^\circ$ (298.15 K), кДж·моль ⁻¹	C_p° (298.15 K), Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$\Delta_f G^\circ$ (298.15 K), кДж·моль ⁻¹
	Расчет по (2-4)	Расчет по (5-7)	Расчет по (8-10)	
$\text{Li}_2\text{B}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$	237.9	-3894	270.6	-3610
$\text{Na}_2\text{B}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$	277.6	-3790	283.4	-3505
$\text{K}_2\text{B}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$	306.4	-3794	290.3	-3509
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{GeO}_9$	190.6	-3962	228.3	-3710
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{GeO}_9$	231.7	-3883	239.2	-3630
$\text{K}_2\text{B}_4\text{GeO}_9$	252.4	-3910	244.2	-3655
$\text{K}_4\text{B}_8\text{Ge}_2\text{O}_{18}$	504.8	-7819	488.3	-7310
$\text{Li}_2\text{SiGe}_3\text{O}_9$	232.2	-3504	254.7	-3247
$\text{Na}_2\text{SiGe}_3\text{O}_9$	270.1	-3391	268.2	-3132
$\text{K}_2\text{SiGe}_3\text{O}_9$	302.9	-3390	275.3	-3133
$\text{Li}_4\text{SiGe}_2\text{O}_8$	225.5	-3585	258.5	-3349
$\text{Na}_4\text{SiGe}_2\text{O}_8$	300.9	-3363	285.1	-3123
$\text{K}_4\text{SiGe}_2\text{O}_8$	365.7	-3367	298.5	-3130
$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{GeO}_7$	175.4	-3180	195.7	-2980
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{GeO}_7$	212.0	-3076	208.4	-2874
$\text{K}_2\text{Si}_2\text{GeO}_7$	243.0	-3090	213.7	-2889

базу термодинамических данных, необходимую для исследования сложных германатных систем. Рассчитанные значения могут быть использованы при оптимизации технологических процессов получения различных материалов (стекол, керамики). Хорошая согласованность с экспериментальными данными, для борогермантов, указывает на корректность применяемого подхода расчета.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-05-00079.

ЛИТЕРАТУРА

1. Еремин О.В., Русаль О.С., Бычинский В.А., Чудненко К.В., Фомичев С.В., Кренев В.А. Расчет стандартных термодинамических потенциалов сульфатов и гидросульфатов алюминия // Журн. неорг. химии. 2015. Т. 60. № 8. С. 1048-1055.
2. Штенберг М.В., Бычинский В.А., Королева О.Н., Коробатова Н.М., Мосунова Т.В., Дмитриева А.П. Расчет термодинамических свойств щелочных борогерманатов и германосиликатов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10. № 4. С. 34-43.
3. Штенберг М.В., Бычинский В.А., Королева О.Н., Коробатова Н.М., Тупицын А.А., Фомичев С.В., Кренев В.А. Расчет энтальпии образования, стандартной энтропии и стандартной теплоемкости щелочных и щелочно-земельных германатов // Журн. неорг. химии. 2017. Т. 62. № 11. С. 1468-1473.
4. Chen Y., Huang S., Wang X.L., Zhang L., Wu N., Liao F., Wang Y. Synthesis and characterization of a layered silicogermanate PKU-22 and its topotactic condensation to a three-dimensional STI-type zeolite // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. No. 10. P. 5465-5473.
5. Kang J.H., Davis M.E., Xie D., Zones S.I., Smeets S., McCusker L.B. Synthesis and characterization of CIT-13, a germanosilicate molecular sieve with extra-large pore openings // Chem. Mater. 2016. V. 28. No 7. P. 6250-6259.
6. Kong N., Zhang H.-H., Wang J., Liu Z.-H. Thermochemical properties of microporous materials for two borogermanates, β -K₂[B₂Ge₃O₁₀] and NH₄[BGe₃O₈] // J. Chem. Thermodyn. 2016. V. 92. P. 29-34.
7. Koroleva O.N., Shtenberg M.V., Bychinsky V.A., Tuptsyn A.A., Chudnenko K.V. Methods for calculating and matching thermodynamic properties of silicate and borate compounds // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. 2017. V. 9. No. 1. P. 39-48.
8. Pan C.-Y., Mai H.-D., Yang G.-Y. A new zeotype borogermanate β -K₂B₂Ge₃O₁₀: synthesis, structure, property and conformational polymorphism // Microporous Mesoporous Mater. 2013. V. 168. P. 183-187.
9. Xu X., Hu C.L., Kong F., Zhang J.H., Mao J.G., Sun J. Cs₂GeB₄O₉: a new second-order nonlinear-optical crystal // Inorg. Chem. 2013. V. 52. No. 10. P. 5831-5837.
10. Zhang Y., Lei S., Liu Z.-H. Thermodynamic properties of microporous crystals for two hydrated borogermanates, K₂[Ge(B₄O₉)]·2H₂O and K₄[B₈Ge₂O₁₇(OH)₂] // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 61. P. 27-31.